

mequiv/g) and 40.2 g dicyclopentadiene-PhOH copolymer (OH equiv 170 g/equiv, binuclear content 68%) were polymd. at 150° in the presence of PPh₃ to give 131 g an epoxy resin (e.e. 478 g/equiv, softening point 83°, α -G 0.02 mequiv/g, av. functional group 2.24, and dicyclopentadienylene group content 12.9%). A steel plate coated with a powder coating contg. the resin 50, 2E4Mz 1, and SiO₂ 50 parts showed du Pont impact resistance 1 x 40 kg-cm. Press moldings of the coating showed Tg 156°, moisture absorption after 20 h at 121° and 2 atm 0.43%, and vol. sp. resistivity 2.4×10^{17} , 8.4×10^{13} , and 5.3×10^{15} Ω -cm at ordinary temp., 150°, and after 300 h at 150° and 2.3 atm. After thermal shock treatment (-50° and 150° for 30 min, resp., 500 cycles), the coating had no crack.

128:168794x Anticorrosive paint composition. Ono, Takeo; Yamaguchi, Mitsuhiro; Ochiai, Toshihiko (Kikuchi Pigment Mfg. Co., Ltd.; Kobe Paint K. K., Japan) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 10 17,795* [98 17,795] (Cl. C09D5/16), 20 Jan 1998, Appl. 96/173,882, 3 Jul 1996; 8 pp. (Japan). The compn. comprises coatings and metal phosphates of (M_xN_y)₃P₂O₇·xH₂O (M, N = metal; a = valence of M; b = valence of N; x = 0.01-3; y = 0.5-3; n = 1-4). Thus, a metal coating was prep. from an epoxy resin, a polyamide curing agent, fillers, additives and NaZnPO₃·H₂O.

128:168795y Catalyst for magnetic coating and magnetic recording medium from the same. Takemoto, Takashi; Shimada, Kazuo (Sanyo Chemical Industries, Ltd., Japan) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 10 17,798* [98 17,798] (Cl. C09D7/12), 20 Jan 1998, Appl. 96/193,838, 3 Jul 1996; 6 pp. (Japan). The quaternary ammonium org. catalyst, [NR⁺RR³R⁴X] (R¹⁻³ = C₁₋₁₁ hydrocarbyl, R⁴ = C₁₋₈ alkyl or arom hydrocarbyl; X = org. group), is used as a catalyst in a magnetic coating for prep. of magnetic tapes, where the coating shows good pot life and good duration. Thus, a tape was prep. by mixing methyltriethylammonium Me carbonate, prep. by the reaction of triethylamine and di-Me carbonate in MeOH, a reaction product of trimethylpropane and tolylene diisocyanate and Coronate L in a coating of mainly Co- γ -Fe₂O₃, N 2301 (polyurethane, Vag (vinyl chloride-vinyl acetate-vinyl alc. copolymer), additive and solvents and applying on a polyester film.

128:168796z Cationic electrodepositing resin compositions and their coatings. Izumimiyai, Koji; Kawakami, Ichiro; Sho, Katsuhiko; Sakamoto, Hiroyuki; Saito, Takao (Nippon Paint Co., Ltd., Japan) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 10 25,437* [98 25,437] (Cl. C09D5/44), 27 Jan 1998, Appl. 96/198,473, 8 Jul 1996; 7 pp. (Japan). Title storage-stable compns. contain (a) cationic resins having tertiary amino and active methylene-contg. acyl group-acylated amino groups and (b) several α,β -unsatd. carbonyl group-contg. compds. or resins. An aq. soln. contg. a reaction product of dimethylaminopropyl acrylamide, Et acetate, and bisphenol A-DER 331 J-Jeffamine D 400 copolymer, HOAc, and Aronix M 320 showed storage stability at 40° for 28 days and was electrodeposited on a Sn-plated steel panel.

128:168797a Two-component aqueous coating composition and coated articles. Kuwamura, Shinichi; Tomita, Hidetoshi (Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Japan) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 10 25,446* [98 25,446] (Cl. C09D127/12), 27 Jan 1998, Appl. 96/183,256, 12 Jul 1996; 17 pp. (Japan). The title compns. contain compns. contg. aq. dispersions of fluorolefin polymers as the main film-forming component, and compns. contg. hydrolyzable silyl group-contg. compds. and surfactants. The coatings have low adhesion to contaminating materials. A coating contained a chlorotrifluoroethylene-crotonic acid-ethylene-vinyl neodecanoate copolymer emulsion and a compn. contg. polyoxyethylene nonylphenyl ether, polyoxyethylene alkyl ether, and Et silicate.

128:168798b Membrane formation composition, manufacture of the composition and structure of the formed membrane. Miyata, Kenji; Yoshida, Ritsuko (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd., Japan) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 10 25,448* [98 25,448] (Cl. C09D151/06), 27 Jan 1998, Appl. 96/183,655, 12 Jul 1996; 17 pp. (Japan). The compn., having good durability and good gloss, is prep. by (A) emulsion polymn. a monomer (glass transition temp. $\leq 0^\circ$) and a crosslinker then (B) emulsion polymn. with a compn. contg. a monomer (glass transition temp. $\geq 0^\circ$) and adding an aq. polyvalent or divalent metal compd. dispersion, wherein a formed membrane comprises crosslinked elastic particle A which is dispersed in B. Thus, emulsion polymn. of 17:52:1:30 MMA, Bu acrylate (I), acrylic acid and divinylbenzene mixt. then polymn. of 34:29:27:10 MMA, I, styrene and methacrylic acid mixt. in the emulsion gave a product (10:90 of 1st and 2nd emulsions) which was mixed with ZnO gave a base coating emulsion showing pH 8.0 and viscosity 20 m-Pa-s, wherein the base coating emulsion is used to combine with other additives and SMA 2623A to form a coating compn.

128:168799c Weather-resistant powder coating compositions. Nakano, Shinji; Kono, Kazuhiro; Akata, Mitsuo (Otsuka Chemical Co., Ltd., Japan) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 10 25,434* [98 25,434] (Cl. C09D5/03), 27 Jan 1998, JP Appl. 96/96,478, 18 Apr 1996; 5 pp. (Japan). Title compns. contain binder resins and UV-absorbing vinyl resins having a wt.-av. mol. wt. (M_w) of 2,000-100,000 and contg. 0.1-70% benzotriazole-contg. vinyl compds. A powd. compn. contg. Epo Tohto YD 019 100, dicvandamide 4, and 2-[2'-hydroxy-5'-(2-methacryloyloxyethyl)phenyl]-2H-benzotriazole Me methacrylate copolymer 3.3 parts was dissolve in THF, spread on a glass plate, and dried to form a 10- μ m film having 339-nm light absorption 0.5604 with 98.1% retention after 40 min at 160°.

128:168800w Polyolefin-coated steel products. Harada, Yoshihiro; Sugawara, Keiji (Nippon Kokan Co., Ltd., Japan) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 10 28,927* [98 28,927] (Cl. B05D7/14), 3 Feb 1998, Appl. 96/185,045, 15 Jul 1996; 7 pp. (Japan). Title products are prep.

by coating chromated steel substrates with thermosetting resin primers, then with modified polyolefin adhesives and polyolefin coatings, in which the primers comprised bisphenol A- and/or bisphenol F-based epoxy resins with an epoxy equiv. of 156-280 and modified amines from xylylenediamines and unsatd. carboxylic acids or their alkyl esters. A chromated steel pipe was coated with a compn. contg. Epikote 828 and 24 phr 1:2 acrylic acid/xylylenediamine adduct to a thickness of 40-50 μ m, cured at 130°, then coextrusion coated with maleated polyethylene and polyethylene to form a pipe showing peeling strength (90°) peeling at 10 mm/min, after soaking in 85° water for 10⁴ h 10.1 kg/cm, cathodic peeling (85°, 3% NaCl soln., -1.5 V, 50 days) 5 cm², and good heat shock resistance.

128:168801x Repairing agent for enamel glassy glaze. Chen, Kefeng (Chen, Kefeng, Peop. Rep. China) *Faming Zhuanti Shengqing Gongkai Shuomingshu CN 1,144,827* (Cl. C09D5/08), 12 Mar 1997, Appl. 96,117,650, 1 Aug 1996; 4 pp. (Ch). A repairing agent contains film formers 100, diluents 10-15, coupling agents 1-4, antioxidants 3-5, and solid fillers 30-50 parts. Thus, a repair agent contained a DG-3S adhesive 100, glycidyl Bu ether 12, γ -aminopropyltriethoxysilane 3, Pr gallate 4, and silica 40 g.

128:168802y Hypoallergenic coating composition for latex rubber gloves. Bechara, Ibrahim; Bonney, Frank; Arvanitis, Konstantinos (Witco Corp., USA) *Faming Zhuanti Shengqing Gongkai Shuomingshu CN 1,144,813* (Cl. C08G18/10), 12 Mar 1997, Appl. 95,117,179, 5 Sep 1995; 31 pp. (Ch). Nonionic hydrophilic groups are incorporated into polyurethanes for aq. dispersions for coatings. Thus, a polyurethane was prep. from adipic acid-1,4-butanediol-1,6-hexanediol polyester polyol, trimethylolpropane, dimethylolpropionic acid, isophorone diisocyanate, Et₃N (a neutralizing agent), and hydroxyethylethylendiamine (a chain extender).

128:168803z Polyolefin coated steel product with good anticorrosion and good adhesion. Harata, Yasuhiro; Sugawara, Keiji (Nippon Kokan Co., Ltd., Japan) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 10 28,928* [98 28,928] (Cl. B05D7/14), 3 Feb 1998, Appl. 96/185,046, 15 Jul 1996; 8 pp. (Japan). The products comprise in the order of a Cr-coated steel, a primer layer, a modified polyolefin adhesive (maleated polyethylene) and a polyolefin (polyethylene), wherein the primer is prep. from an epoxy resin of bisphenol A- and/or bisphenol F-based epoxy resin and a curing agent mixt. of a reaction product of xylylenediamine (I) and an unsatd. carboxylic acid and/or an unsatd. carboxylic acid alkyl ester, and Et tris(aminopropylloxymethyl)methane (II). Thus, a primer coating was prep. from a mixt. of 100 parts Epikote 828 and 24.5 parts 95:5 reaction product of I and acrylic acid and II mixt.

128:168804a Soiling-resistant and nonsticky precoated steel. Sakamoto, Keiko; Sakai, Tetsuo; Fukumoto, Hiromitsu (Nisshin Steel Co., Ltd., Japan) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 10 34,823* [98 34,823] (Cl. B32B15/08), 10 Feb 1998, Appl. 96/214,165, 25 Jul 1996; 5 pp. (Japan). Topcoats contain 0.2-1.0% (based on coating solids) amino-modified silicone oil, polyesters, and excess melamine resins and have surface free energy 25-38 erg/cm². Thus, Zn-plated steel was chromated, primed with a polyester, coated with a polyester, 0.2% amino-modified silicone oil, and 0.5% butylated melamine, and baked.

128:168805b Polyvinyl alcohol and vinyl acetate polymer coating composition for protection of color tire and protective cover layer from the same. Yano, Masashi; Uchida, Hiroshi (Bridgestone Corp., Japan) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 10 36,715* [98 36,715] (Cl. C09D5/20), 10 Feb 1998, Appl. 96/197,403, 26 Jul 1996; 7 pp. (Japan). The compn., for protection of side wall and colored portion of tires, comprises water, vinyl acetate polymer emulsion, polyvinyl alc., a surfactant (anionic surfactant), a silicone oil (polyoxyethylene alkyl siloxane).

128:168806c Liquid coating for formation of oxidized membrane, manufacture of the membrane, and semiconductor device from the membrane. Yamamoto, Yasuhiro; Morishima, Hiroyuki; Narita, Takenori; Nobe, Shigeru (Hitachi Chemical Co., Ltd., Japan) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 10 36,769* [98 36,769] (Cl. C09D183/04), 10 Feb 1998, Appl. 96/196,207, 25 Jul 1996; 5 pp. (Japan). The membrane, having good adhesion to metal wires and having good heat stability, comprises R¹_nSi(OR²)_{4-n} (R¹ = C₁₋₄ alkyl; n = 0-2) and R²_mSi(OR²)_{4-m} (R² = C₁₋₄ alkyl; m = 1 or 2). Thus, a coating for Al-coated silicon wafer was prep. by dissolving tetramethoxysilane, dimethyldimethoxysilane and trimethylmethoxysilane in iso-PrOH and adding aq. phosphoric acid.

128:168807d Polyurea-polyurethane aqueous dispersions for lacquer coating binders. Hecht, Reinhold; Hoppe, Lutz; Luehmann, Erhard; Dannhorn, Wolfgang (Wolff Walsrode A.-G., Germany) *Ger. Offen. DE 19,630,905* (Cl. C08G18/66), 5 Feb 1998, Appl. 19,630,905, 1 Aug 1996; 8 pp. (Ger). Aq. dispersions for lacquer coatings with good chem. resistance are manuf. by reaction of (A) polyester polyols (mol. wt. 500-6000) 15-50, (B) ≥ 1 polyol (mol. wt. <500) 2-10, (C) ≥ 1 NCO-reactive compd. having anionic groups or groups convertible to anionic groups 1-10, (D) hydrophilic ethoxylated alc. or glycol (mol. wt. 600-3000) 0-15, and (F) ≥ 1 polyisocyanate (contg. $\geq 70\%$ ≥ 1 cycloaliph. diisocyanate) 30-70, and crosslinking/chain-extending the product with (E) 0.5-10% ≥ 1 diamine-polyamine mixt. (contg. $\geq 20\%$ polyamine) so that the total (A)-(F) is 100%. A typical binder dispersion was manuf. by stirring NMP contg. Desmophen (polyester polyol) 56, neopentyl glycol 8.3, trimethylolpropane 2, polyethylene glycol mono-Me ether 15, dimethylolpropionic acid 750, Desmodur W (4,4'-diisocyanatodicyclohexylmethane) 95.9, and dibutyltin dilaurate 0.18 g h at 65°, cooling to 45°, adding 3.7 g Et₃N, dispersing the mixt. in 250 g water, and adding 25 g water contg. 3.6 g ethylenediamine and 4.1 g diethylenetriamine.

特開平10-17795

(43)公開日 平成10年(1998)1月20日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/16	P Q E		C 0 9 D 5/16	P Q E
	P Q F			P Q F

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平8-173882	(71)出願人	594149963 キクチカラー株式会社 東京都豊島区巣鴨3丁目5番1号
(22)出願日	平成8年(1996)7月3日	(71)出願人	594163785 神戸ペイント株式会社 兵庫県神戸市中央区海岸通8番
		(72)発明者	小野 竹雄 東京都豊島区巣鴨3-5-1 キクチカラ ー株式会社内
		(72)発明者	山口 光博 兵庫県加古郡瀬見町大分一字百丁歩 神戸 ペイント株式会社上山工場内
		(74)代理人	弁理士 小川 信一 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 防錆塗料組成物

(57)【要約】

【課題】 鉛、クロムなどからなる重金属を含むものでなく、かつ防錆性に優れた防錆塗料組成物の提供。

【解決手段】 この防錆塗料組成物は、特定のリン酸金属塩を有効成分として含有してなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)

$$(M^a_x N^b_y) P_n O_{3n+1} \cdots \cdots (1)$$

$$x=0.01\sim 3, y=0.5\sim 3, n=1\sim 4$$

$$a x + b y = n + 2$$

(式中M、Nは金属で、aはMの原子価、bはNの原子価を表わす。)で表わされるリン酸金属塩を有効成分として含有してなる防錆塗料組成物。

【請求項2】 上記リン酸金属塩を構成する金属のうちMはカリウム、ナトリウム、マグネシウム、およびジルコニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種のものである請求項1記載の防錆塗料組成物。

【請求項3】 上記リン酸金属塩を構成する金属のうちNはコバルト、ニッケル、ストロンチウム、カルシウム、マンガン、および亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種のものである請求項1又は2記載の防錆塗料組成物。

【請求項4】 さらに、酸化亜鉛を含有する請求項1～3のいずれか1項記載の防錆塗料用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、防錆性に優れた防錆塗料組成物に関し、さらに詳しくは、鉄材に塗布することにより鉄材の腐食過程において発生する赤褐色の錆汁を抑制し、又は発生した赤褐色の錆汁を透明性あるいは白色系に換えることにより、塗装物の美観を有効に保持すると共に、下地処理の充分に行えない、錆の残存する鋼材面に対しても良好な防錆性を発揮することができる低公害・低毒性型の塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、鉄構造物、船舶等の防食に関し、防錆顔料として鉛丹、シアナミド鉛、亜酸化鉛などの鉛系防錆顔料やジクロロメート、ストロンチウムクロメートなどのクロム酸塩系防錆顔料が広範囲に使用されている。しかし、これらの防錆顔料は優れた防錆性を有するものの、人の健康を損なう恐れがあるなど、安全衛生面、公害面から次第にその使用が規制されるに至っている。

【0003】 一方、これに替わる無公害型防錆顔料として、リン酸塩系、モリブデン酸塩系、縮合リン酸塩系、有機ホスホン酸塩系、ホウ酸塩系などの顔料が提案されている。しかし、これらは安全衛生面での問題は少ないものの、鉛系、クロム酸塩系防錆顔料に比べ防錆性は一般に低く、さらに、製造コストの高騰、あるいは顔料特性や分散性、貯蔵安定性の悪化するものなど問題点がある。

【0004】 ところで、鉄材表面の防錆塗膜の損傷などから生じる赤褐色の錆汁は見苦しい外観を呈するが、この錆汁の抑制に関しては鉛系、クロム酸塩系防錆顔料でも有効ではない。又、防錆塗装が十分な効果を期待する

には、錆落としなどの下地処理を行なうべきであるが、工程的、経済的、技術的に十分な錆落としができない場合がある。上記の錆汁の抑制に有効であって、かつこの様な錆の存在する、いわゆる悪素地面に対しても防錆効果のある防錆塗料の開発が要請されていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記状況に鑑み、低公害性で防錆性に優れ、赤褐色の錆汁を透明性あるいは白色系に転換する錆転換性に有効で、かつ悪素地面に対しても防錆効果のある防錆塗料を開発すべく鋭意研究を重ねた結果なされたもので、防錆顔料として特定のリン酸金属塩が防錆性、特に錆転換性に有効であることを見出し、本発明の完成に至ったものである。すなわち、従来より、リン酸イオンが防錆性に有効であることは知られている。しかし、防錆顔料としてのリン酸塩はその用途に応じた組成のものが望ましく、その防錆性はリン酸イオンの溶出量が重要なファクターとなり、リン酸塩からのイオンの溶出はカチオン成分である金属の種類とリン酸の縮合度にあることを見出したのである。

【0006】 したがって、本発明は、鉛、クロムなどの重金属を含むものでなく、防錆性に優れ、錆汁防止に有効で、かつ錆の残存する鋼材面に対しても防錆効果のある防錆塗料組成物の提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の防錆塗料組成物は、下記式(1)

$$(M^a_x N^b_y) P_n O_{3n+1} \cdots \cdots (1)$$

$$x=0.01\sim 3, y=0.5\sim 3, n=1\sim 4$$

$$a x + b y = n + 2$$

(式中M、Nは金属で、aはMの原子価、bはNの原子価を表わす。)で表わされるリン酸金属塩を有効成分として含有してなることを特徴とする。このように特定のリン酸金属塩を有効成分とするために、上記目的の達成が可能となる。

【0008】

【発明の実施の形態】 前記式(1)において、 M_x 及び N_y はそれぞれリン酸イオンの溶出に関与する因子で、Mにリン酸イオンの溶解性を高める金属、Nにリン酸イオンの溶解性を抑制する金属を選び、x、yの比率を定めることによりリン酸イオン溶出の制御が可能となる。 $x < 0.01$ あるいは $y > 3$ では錆汁防止効果が弱く、悪素地面に対する防錆効果も不十分であり、 $x > 3$ あるいは $y < 0.5$ ではプリスターが出易くなる。好ましくは、xは0.2～2、yは1～2.5で実施される。

【0009】 nはリン酸の縮合度を表し、nが大きくなる程、リン酸イオンの溶出量も増え、キレート能力も増すが、 $n > 4$ ではプリスターも出易くなり、またリン酸金属塩の粒子が粗大化し分散性が悪くなる。好ましくは、nは2～3で実施される。リン酸金属塩を構成する金属のうち、例えば、Mはカリウム、ナトリウム、マグ

ネシウム、およびジルコニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種のものであり、Nはコバルト、ニッケル、カルシウム、ストロンチウム、マンガン、および亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種のものである。

【0010】リン酸イオンの錯転換性の機構、あるいは悪素地面に対しての防錆機構については必ずしも明らかではないが、鉄材の腐食過程で生じるFe²⁺イオンとリン酸金属塩より溶出するリン酸イオンとが反応し、不溶性の錯体が鉄材上に、あるいは防錆塗膜の損傷部に化成皮膜として形成することにより錆汁の発生を抑制し、鉄材と防錆塗膜との密着性がよくなり悪素地面に対して有効に防錆効果を発揮するものと考えられる。

【0011】このようにしてなる本発明の防錆塗料用組成物に使用される塗膜形成樹脂としては、塗料業界において一般的に使用されているもの、例えば、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、塩素化ゴム、ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、石油樹脂等が使用できる。これらの樹脂は一種もしくは二種以上の組み合わせでも使用できる。また、塗膜形成樹脂の透水性や塗料処方の違いにより、リン酸イオンの溶出量も変わることがある。防錆に必要とする以上にリン酸イオンが溶出した場合、浸透圧が高くなり、塗膜外部より水分を吸収し易くなり、プリスターの原因となる。酸化亜鉛はその過剰のリン酸イオンを補足する効果が高く、リン酸金属塩と併用することにより、樹脂の選択性を無くし、あらゆる塗料処方への対応が可能となる。そこで、本発明では、さらに、酸化亜鉛を含有するのが好ましい。

【0012】その配合割合は、リン酸金属塩100重量部に対し酸化亜鉛10～70重量部、好ましくは20～60重量部であるのがよい。酸化亜鉛が10重量部未満では、使用される塗膜形成樹脂の種類又は塗料処方によっては溶出する過剰のリン酸イオンの補足効果が不十分となり、プリスターの原因となる恐れがある。又、酸化亜鉛が70重量部を越えると、リン酸イオンの絶対量が不足し、防錆塗膜の損傷部より発生する赤褐色の錆汁の抑制が有効に発揮できなくなる。

【0013】本発明の防錆塗料組成物において、リン酸金属塩の含有量は塗料組成物100重量部中2～20重量部が適当であり、好ましくは3～18重量部である。その含有量が2重量部未満では防錆効果が不十分となり、一方、20重量部を越えると塗料化したときの塗料粘度が高くなり過ぎ、使用に際し作業性が低下するため好ましくない。

【0014】本発明では、さらに必要に応じて各種可塑剤や添加剤を使用することができる。塗膜形成樹脂を希釈又は溶解するための溶剤としては、一般の塗料用溶剤として用いられているものが使用できる。また、炭酸カ

ルシウム、タルク、バライトのような体質顔料、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、塩基性硫酸鉛などの汎用の防錆顔料、酸化チタン、弁柄、カーボンブラック等の着色顔料、安定剤、顔料湿潤剤、分散剤、レベリング剤、流れ止め剤など一般に塗料に使用される材料を適宜用いることは有効である。以下、本発明を実施例により具体的に説明する。但し本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではない。

【0015】

【実施例】

実施例1

目的：悪素地面においてリン酸金属塩の組成比およびリン酸金属塩に対する酸化亜鉛の添加量の影響を調べる。

条件：二液型エポキシ系樹脂ワニスによる塗料化

主剤の調製1：表1に示すリン酸金属塩を有効成分とする防錆顔料の実施例①～⑥および比較例①～⑥について、各々12重量部、エポキシ樹脂ワニス（油化シエールエポキシ社製、75%キシレン溶液）23重量部、酸化チタン（ルチル型）20重量部、タルク（微粉）8重量部、沈降性硫酸バリウム10重量部、ホホワイトカーボン（日本アエロジル社製）1重量部、トルエン18重量部、イソプロピルアルコール8重量部をペイントシェーカーで顔料粒子サイズが、つぶゲージで約40μmになるまで分散調整した。

【0016】硬化剤の調製：ポリアミド樹脂N-153 IM-65（大日本印刷化学工業社製）68重量部にトルエン32重量部を加え充分に溶解した硬化剤を作製した。

主剤と硬化剤の混合：本塗料の試験に際しては、上記主剤80重量部と上記硬化剤20重量部をよく混合した後使用した。

【0017】試験板の作製1：150×70×3、2mmサンドブラスト処理鋼板（Sa2.5）を屋外にバクロにより、完全に発錆させたのち、ワイヤーブラシにて処理（三種ケレン相当）した試験板に試料を刷毛にて2回塗装する。

試験板の前処理および試験方法1：塗装後室内で7日間乾燥させた後、鋼板素地に達するまでカッターナイフを用いてカットを入れて、錆の発生し易い状態にして、塩水噴霧試験並びに屋外バクロ試験を行ない、防食性及び錯転換性を評価した。結果を表1に示す。

【0018】評価方法および評価基準：各試験板について塗膜の損傷（錆、フクレ）程度、およびカット部からの錆汁による汚染程度を表2の評価基準による評価点で表わした。

【0019】

【表1】

表 1 リン酸金属塩を有効成分とする防錆顔料および比較用防錆顔料

		組 成 式 また は 化学名（一般式）	リン酸金属塩の組成比			リン酸金属塩 100 重量部 に対する 酸化亜鉛の 添加量（重量%）	試 験 結 果			
							試験回数 30日		試験回数 6ヶ月	
			x	y	n		防錆性	耐塩性	防錆性	耐塩性
実 施 例	①	$\text{NaZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1	1	1	0	4	5	4	5
	②	$\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2	1	2	0	4	5	5	5
	③	$\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2	1	2	0	4	5	4	5
	④	$\text{NaZn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1	2	3	0	4	5	5	5
	⑤	$\text{Zr}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.25	2	3	0	5	5	5	5
	⑥	$\text{NaZn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1	2	3	20	5	5	5	5
比 較 例	①	$\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0	3	1	0	2	1	2	1
	②	$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$	5	0	3	0	1	3	2	3
	③	$\text{NaZn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1	2	3	100	3	3	4	3
	④	有機ホスホン酸カルシウム	—	—	—	0	2	3	3	4
	⑤	縮合リン酸7ホスホン酸	—	—	—	0	2	3	2	3
	⑥	塩基性硫酸鉛	—	—	—	0	3	2	4	2

【0020】

【表2】

表 2 評価記号と評価基準

評価記号	防食性	錆転換性
5	塗膜損傷が認められない。	褐色の錆汁による汚染が認められない。
4	塗膜損傷がわずかに認められる。	褐色の錆汁による汚染がわずかに認められる。
3	塗膜損傷が少し認められる。	褐色の錆汁による汚染が少し認められる。
2	塗膜損傷が認められる。	褐色の錆汁による汚染が認められる。
1	塗膜損傷が顕著に認められる。	褐色の錆汁による汚染が顕著に認められる。

【0021】表1において、比較例①、②、④、⑤は本発明範囲外のリン酸金属塩を用いた場合であり、比較例⑥はリン酸金属塩以外の防錆顔料を用いた場合であって、比較例③は本発明範囲内のリン酸金属塩を用いているが酸化亜鉛の添加量が多すぎる場合である。

【0022】表1から明らかなように、実施例①～⑥は、比較例①～⑥に比し悪素地面においていずれも防食性、錆転換性ともに良好であった。

実施例 2

目的：塗料組成物中の防錆顔料の添加量の違いによる影響を調べる。

条件：塩化ゴム系樹脂ワニスによる塗料化

塩化ゴム系樹脂ワニスの作製：塩化ゴム系樹脂ワニスを表3の配合で作製した。

【0023】

【表3】

表 3 塩化ゴム系樹脂ワニス配合

配合剤	メーカー	重量%
アデカ塩化ゴムCR-10	旭電化工業社製	12
エンバラ40	味の素社製	3
エンバラ70	味の素社製	9
ADK CIZBR O 180A	アデカ工業社製	1
キシレン		17
ソルベッソ 100	エクソン化学社製	17
計		59

【0024】塩化ゴム系樹脂塗料の調製：表1のリン酸金属塩を有効成分とする組成式 $\text{NaZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ （実施例①）および組成式 $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

(実施例③)の防錆顔料について各々0, 1, 2, 3, 6, 9, 18, 20重量部採り、表3の塩化ゴム系樹脂ワニス59重量部、酸化チタン(ルチル型)20重量部、ペントンSD-2(RHEOX, Inc. (U.S.A.))0.5重量部、大豆レシチン0.5重量部を加えてペイントシェーカーで、顔料粒子サイズがつぶゲージで約40 μ mになるまで分散調整し塗料化した。尚、不揮発分(顔料分)の調整はネオライトSP100(炭酸カルシウム、竹原化学工業社製)を用いて実施した。

【0025】試験板の作製2：本塗料についての試験板

の作製は、150 \times 70 \times 3.2mmサンドブラスト処理鋼板(Sa2.5)に試料を刷毛にて2回塗装することによって行った。

試験板の前処理および試験方法2：試験板の前処理および試験方法については、実施例1におけると同様の方法で行い、評価は表2によって行った。その結果を表4に示した。

【0026】

【表4】

表 4 塗料組成物中の防錆顔料の添加量の違いによる試験結果

顔料組成物中への 防錆顔料の添加量		リン酸金属塩を有効成分とする防錆顔料																フィッティング
		NaZnPO ₃ ・H ₂ O								K ₂ CaP ₂ O ₇ ・4H ₂ O								
		添加量（重量％）								添加量（重量％）								
		1	2	3	6	9	18	20	1	2	3	6	9	18	20			
防食性	塩水処理試験 300	2	3	4	4	5	5	4	1	3	4	4	5	5	4	1		
	炭水処理試験 600	2	4	5	5	5	5	5	2	4	5	5	5	5	5	2		
錆転換性	炭水処理試験 300	2	3	4	5	5	5	5	2	3	5	5	5	5	4	1		
	炭水処理試験 600	2	4	5	5	5	5	5	2	4	4	4	5	5	5	1		

【0027】表4から明らかなように、リン酸金属塩がナトリウムと亜鉛で構成される防錆顔料およびカリウムとカルシウムで構成される防錆顔料について、塗料組成物中への添加を行った結果、添加量が2%より防錆効果が認められ、3~18%で良好な防錆性を示したが、20%では塩水噴霧試験でブリストアの発生および塗料粘度の上昇がそれぞれわずかではあるが観察された。

【0028】実施例3

目的：塗膜形成樹脂の違いによる影響を調べる。

条件：各種樹脂ワニスによる塗料化

表1のリン酸金属塩を有効成分とする組成式NaZn₂P₃O₁₀・wH₂Oでリン酸金属塩100重量部に対する酸化亜鉛の添加量が0の防錆顔料(実施例④)、およ

び酸化亜鉛の添加量が20重量部の防錆顔料(実施例⑥)の2種類を別々に15重量部、酸化チタン(ルチル型)20重量部、タルク(微粉)5重量部~10重量部、および下記1)~3)の各々の樹脂ワニスを別に加えてペイントシェーカーで顔料粒子サイズがつぶゲージで約40 μ mになるまで分散調整し塗料化した。

【0029】樹脂ワニスの種類：

- 1) アルキッド系樹脂ワニス 50重量部(表5参照)
- 2) 塩化ゴム系樹脂ワニス 60重量部(表6参照)
- 3) エポキシ系樹脂ワニス 50重量部(表7参照)

【0030】

【表5】

表 5 アルキッド系樹脂ワニス配合

配合剤	メーカー	重量(%)
アルキッド樹脂 BT6502-60	大日本化学工業社製	32
石油樹脂 材料 120 D	日本石油化学社製	3
ミネラルスピリット		15
計		50

【0031】

【表6】

表 6 塩化ゴム系樹脂ワニス配合

配 合 剤	メーカー	重量 (%)
アデカ塩化ゴム CR-10	旭電化工業社製	11
ハリフクール SC-3211	播磨化成工業社製	16
トヨバラックス 150	東ソー株式会社製	3
キシレン		30
計		60

【0032】

【表7】

表 7 エポキシ系樹脂ワニス配合

配 合 剤	メーカー	重量 (%)
エポキシ樹脂 (EP1001-75X)	油化株式会社製	17
石油樹脂 (クイントン 1500)	日本ゼオン社製	9
キシレン		16
メチルイソブチルケトン		3
プロピレングリコールジエーテル		5
計		50

表 8 塗膜形成樹脂の違いによる試験結果

塗膜形成樹脂		アルキッド樹脂系		塩化ゴム樹脂系		エポキシ樹脂系	
リン酸金属塩を有効成分とする防錆顔料		組成式 $\text{NaZn}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot w\text{H}_2\text{O}$					
リン酸金属塩100 重量部に対する酸化亜鉛の添加量 (重量部)		0	20	0	20	0	20
防 食 性	塩水試験 30日	3	5	4	5	4	5
	屋外暴露試験 6ヵ月	3	5	5	5	5	5
錆 転 換 性	塩水試験 30日	4	5	4	5	5	5
	屋外暴露試験 6ヵ月	5	5	5	5	5	5

【0035】表8から明らかなように、リン酸金属塩を有効成分とする組成式 $\text{NaZn}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot w\text{H}_2\text{O}$ は、塗膜形成樹脂の種類に関係なく良好であった。又、リン酸金属塩に対する酸化亜鉛の添加量については、添加量がゼロのものに比べて添加量が20%のものの方が更に良い結果を示した。

【0036】実施例4

目的：汎用防錆顔料との併用による影響を悪素地面で調べる。

条件：二液型エポキシウレタン系樹脂ワニスによる塗料化

主剤の調製2：表1のリン酸金属塩を有効成分とする組成式 $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (実施例②) および組

【0033】本塗料についての試験板の作製、試験方法、および評価方法は前述の実施例2におけると同様に行った。本塗料についての試験結果を表8に示す。尚、エポキシ系樹脂ワニスを用いて塗料化したもの (主剤) については、硬化剤としてポリアミド樹脂N-153 1M-65 (大日本インキ化学工業社製) 76重量部にキシレン24重量部を加えて充分溶解混合したものを作製し、主剤85重量部に対してこの硬化剤を15重量部混合したものを試験に供した。

【0034】

【表8】

成式 $\text{Zr}_{0.25}\text{Zn}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot w\text{H}_2\text{O}$ (実施例⑤) の防錆顔料について別々に10重量部採り、酸化チタン (ルチル型) 10重量部、カーボンブラック0.2重量部、タルク (微粉) 8重量部、ゼオラム (東洋曹達工業社製) 0.8重量部、大豆レシチン0.5重量部、表9の変性エポキシ樹脂ワニス63.5重量部、および下記1) ~ 3) の汎用防錆顔料の各々を別々に配合し、ペイントシェーカーで顔料粒子サイズがつぶゲージで約 $40\mu\text{m}$ になるまで分散調整した。尚、同様に比較用としてリン酸亜鉛17重量部、縮合リン酸アルミニウム17重量部、塩基性硫酸鉛17重量部のそれぞれを別々に配合した汎用防錆顔料だけの塗料主剤を作製した。

【0037】使用する汎用防錆顔料の種類と配合量；

- | | | |
|----------------|------|--------|
| 1) リン酸亜鉛 | 7重量部 | 【0038】 |
| 2) 縮合りん酸アルミニウム | 7重量部 | 【表9】 |
| 3) 塩基性硫酸鉛 | 7重量部 | |

表 9 変性エポキシ樹脂ワニス

配 合 剤	メーカー	重量 (%)
変性エポキシ樹脂 (EP770LTP6023)	旭電化工業社製	17
石油樹脂 (ノリソ 1500)	日本ゼオン社製	30
キシレン		11.5
メチルイソブチルケトン		3
アロピグリコーン(60)ジエーテル		2
計		63.5

【0039】尚、試験に際しては、主剤85重量部に対して硬化剤として、SUBイソシアネート#0844-415X（住友バイエルウレタン社製）を15重量部混合したものを試験に供した。又、本塗料についての試験板の作製、試験前処理、試験方法、および評価方法については前述の実施例1における同様の方法で行った。その試験結果を表10に示した。

【0040】

【表10】

表10 汎用防錆顔料との併用試験結果

		汎用防錆顔料との併用						汎用防錆顔料単独		
リン酸金属塩を有効成分とする防錆顔料		組成式 $K_2ZnP_2O_7 \cdot 2H_2O$			組成式 $Zr_{0.12}Zn_2P_3O_{10} \cdot 9H_2O$			比 較 用		
併用汎用防錆顔料		リン酸亜鉛	縮合リン酸アルミニウム	塩基性硫酸鉛	リン酸亜鉛	縮合リン酸アルミニウム	塩基性硫酸鉛	リン酸亜鉛	縮合リン酸アルミニウム	塩基性硫酸鉛
防食性	塩水噴霧試験 30日	4	4	4	4	5	4	2	2	3
	屋外曝露試験 8ヶ月	5	5	5	5	4	5	2	3	3
錆転換性	塩水噴霧試験 30日	4	5	5	5	5	5	1	1	1
	屋外曝露試験 6ヶ月	5	4	5	5	5	5	1	1	1

【0041】表10から明らかなように、リン酸金属塩を有効成分とする組成式 $K_2ZnP_2O_7 \cdot 2H_2O$ および組成式 $Zr_{0.25}Zn_2P_3O_{10} \cdot 9H_2O$ で示される防錆顔料について、汎用防錆顔料との併用試験を悪素地面で実施した結果、いずれも汎用防錆顔料の種類に関係なく良好であった。又、汎用の防錆顔料単独使用と比較して優れた結果を示した。

【0042】実施例5

目的：二種類以上の組合せ使用による影響を調べる。

条件：ビニル系樹脂ワニスによる塗料化

ビニル系樹脂ワニスの作製：ビニル系樹脂ワニスを表11の配合で作製した。

【0043】

【表11】

表11 ビニル系樹脂ワニス配合

配 合 剤	メーカー	重量 (%)
ラフレックス MP-45	BASF社製	14
エンバラ50	味の素社製	2
エンバラ40	味の素社製	3
ADK CIZER 0-180A	アダック社製	1
キシレン		20
ソルベッソ 100	イソ化学社製	12
酢酸ブチル		3.3
計		55.3

【0044】リン酸金属塩を有効成分とする防錆顔料の組み合わせの下記1)～4) および比較用としての単品使用の防錆顔料の下記5)～7) を各々別々に採り、表11のビニル系樹脂ワニス55.3重量部、酸化チタン（ル

チル型) 15重量部, タルク (微粉) 10重量部, 沈降性硫酸バリウム4重量部, カーボンブラック0.2重量部, 大豆レシチン0.5重量部をペイントシェーカーで顔料粒子サイズがつぶゲージで約40 μ mになるまで分散調整し塗料化した。

【0045】リン酸金属塩を有効成分とする防錆顔料の組み合わせと配合量:

1) 表1の組成式 $\text{NaZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (実施例①) で示される防錆顔料7.5重量部と表1の組成式 $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (実施例③) で示される防錆顔料7.5重量部の併用

2) 表1の組成式 $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (実施例②) で示される防錆顔料7.5重量部と表1の組成式 $\text{NaZn}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot w\text{H}_2\text{O}$ (実施例④) で示される防錆顔料7.5重量部の併用

3) 表1の組成式 $\text{Zr}_{0.25}\text{Zn}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot w\text{H}_2\text{O}$ (実施例⑤) で示される防錆顔料7.5重量部と表1の組成式 $\text{NaZn}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot w\text{H}_2\text{O}$ (実施例⑥) で示さ

れる防錆顔料7.5重量部の併用

4) 表1の組成式 $\text{NaZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (実施例①) で示される防錆顔料5重量部, 表1の組成式 $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (実施例②) で示される防錆顔料5重量部, 表1の組成式 $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (実施例③) で示される防錆顔料5重量部の併用

比較用単品使用の防錆顔料と配合量:

5) 表1の組成式 $\text{NaZnPO}_4 \cdot w\text{H}_2\text{O}$ (実施例①) で示される防錆顔料15重量部

6) 表1の組成式 $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (実施例②) で示される防錆顔料15重量部

7) 表1の組成式 $\text{Zr}_{0.25}\text{Zn}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot w\text{H}_2\text{O}$ (実施例③) で示される防錆顔料15重量部

本塗料についての試験板の作製、試験の前処理、試験方法、および評価方法については、前述の実施例2に行くと同様に行った。その結果を表12に示す。

【0046】

【表12】

表12 リン酸金属塩を有効成分とする防錆顔料二種類以上の組合せ試験結果

		リン酸金属塩を有効成分とする防錆顔料						
		二種類以上の組合せによる使用				単品使用		
防 錆 顔 料		1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)
防 食 性	塩酸腐蝕 30日	4	5	5	4	4	4	5
	中性塩酸腐蝕 6ヶ月	5	5	5	5	5	5	5
錆 転 換 性	塩酸腐蝕 30日	4	5	5	5	5	5	5
	中性塩酸腐蝕 6ヶ月	5	5	5	5	4	5	5

表12から判るように、リン酸金属塩を二種類以上の組合せで使用しても、単品使用と比較して差異は見られず全て良好であった。

【0047】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、

鉛、クロムなどを含まず低公害、低毒性であり、防錆性に優れかつ錆転換性に有効で、更に下地処理の充分行えない錆の残存する鋼材面に対しても防錆効果を発揮する防錆塗料組成物を提供することができる。この防錆塗料組成物は、各種金属の防食用として極めて有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 落合 俊彦

兵庫県加古郡稲見町六分一字百丁歩 神戸
ペイント株式会社土山工場内